

⑥日本分類  
32 C 2  
32 B 0  
34 A 01

日本国特許庁

⑩特許公報

⑪特許出願公告

昭44-18898

⑫公告 昭和44年(1969)8月16日

発明の数 1

(全10頁)

1

2

⑬非還元性澱粉中間加水分解物の製造法

⑭特 願 昭38-68748

⑮出 願 昭38(1963)12月21日

⑯發明者 増田為江

平塚市平塚3558

同 山野井秀助

浦和市太田塙574

同 町田勇

埼玉県北足立郡鳩ヶ谷町浦寺561

同 小川明彦

川崎市百合ヶ丘3の22公団

103-404

⑰出願人 日研化学株式会社

東京都中央区銀座4の5

代表者 奥村重正

代理人 弁理士 山中政吉

発明の詳細な説明

本発明は非還元性澱粉中間加水分解物の製造法に関するものにしてグルコースの如き還元性単糖類及びオリゴ糖類即ちマルトース、イソマルトース、ゲンチオビオースの如き還元性2糖類、マルトリオース、イソマルトトリオース、バノースの如き還元性3糖類、以下マルトテトラオース、マルトペンタオース、マルトヘキサオース等の還元性4~6糖類、更に7糖類以上のデキストリンにして末端グルコース残基少なくとも一つのヘミアセタール性水酸基が結合に使用されずに残つてゐるところのこれらを構成糖類とする還元性澱粉中間加水分解物の水溶液に緩衝剤例えは第二磷酸ナトリウムの如きを添加し、反応液のpHを7~9に調整し還元触媒例えはニッケル触媒(ラネニッケル、ニッケルけい藻土、ギ酸ニッケル等)の存在下に有効な攪拌を行いつつ反応温度大約50~150℃、反応水素圧大約50~130kg/cm<sup>2</sup>の条件下に反応を進行せしめ常に反応液のpHを大約7~9に維持するよう加圧下緩衝剤の

添加を行つてこれらの糖類に分解反応や異性化反応を惹起せざるよう水素添加し、非還元性澱粉中間加水分解物を製造せんとするものである。

元来、澱粉中間加水分解物には酸分解、酸-酵素分解、酵素(含麦芽)分解等、その分解方法により或は又その分解程度により各種品質のものが存在する。而して高分子化合物たる澱粉が加水分解し、最後にはすべて単分子のグルコースとなるがその中間段階で分解を止めるときは一部グルコースの生成と同時に無数の性質の異なるオリゴ糖類やデキストリンを生成する。通常一般に甘味の少ないDE12までは普通デキストリン、多少甘味のあるDE13~19のものはマルトデキストリン、砂糖の甘味度の約1/2のDE20~70のものは水飴といわれる部類である。いずれも還元力はグルコースを主成分としたぶどう糖よりは小さいがDEの大きくなる程糖類の構成はグルコース、オリゴ糖はもちろん低分子の糖類の含有量は多くなる。これらの澱粉中間加水分解物は加熱中、蛋白質やアミノ酸などの窒素化合物が共存するとメイラード反応を起こして結合し褐色を呈する。又大気中80℃以上で加熱を続ける場合、或は更に高温に加熱するときは分解して5-ヒドロキシメチルフルフラール(以下H.M.F.と記す)や

レブリン酸、ギ酸等の有機酸を生じ、H.M.F.はなお重合して暗色化合物になる。又澱粉加水分解の工程に於いてもこのH.M.F.は極く微量生成し、これは不安定な化合物で経済的に変化して着色の主たる原因となつてゐる。又アルカリ性溶液では還元糖はすべて各種の分解作用をうけ、或はアルドール縮合を起こして着色し易いので弱酸性側4~6付近に保つようされているのが通常である。酸性溶液中では上記分解着色の他にグルコースが逆重合して苦味のあるゲンチオビオースを生ずることもある。以上の如く通常還元性のある澱粉中間加水分解物には種々なる欠点が認められてい。

本発明の目的はこれら還元性澱粉中間加水分解

物の用途上の諸種の特徴を活かし、且つ前記の各種欠点を除去し、還元性のはとんどない安定な殿粉、中間加水分解物を低廉且つ高収率に得る方法を提供せんとするものである。

本発明は還元性殿粉中間加水分解物の水溶液に第二磷酸ナトリウムの如き緩衝剤を添加し、そのpHを大約7~9に調整しニッケル触媒の如き還元触媒の存在下に大約50~150℃に於いて水素圧大約5.0~13.0kg/cm<sup>2</sup>でこれらの糖類に極力分解反応及び異性化反応を惹起させないよう加圧下更に前記第二磷酸ナトリウムの如き緩衝剤の添加を行なつて常に反応液のpHを大約7~9に維持しつつ水素添加し、非還元性の殿粉中間加水分解物に転換させることを特徴とする。

今までデキストリン、マルトデキストリンや水飴の如き還元性殿粉中間加水分解物を分解反応や異性化反応を惹起させないような目的でそのまま水素添加して非還元性殿粉中間加水分解物を製造した例を見ない。もちろん還元糖であるグルコースやマンノースを水素添加してソルビトールやマンニトールの如き非還元性の糖アルコールを製造することは既に周知であり、尙又殿粉、デキストリン、麦芽糖、糖蜜、蔗糖及び転化糖を高温

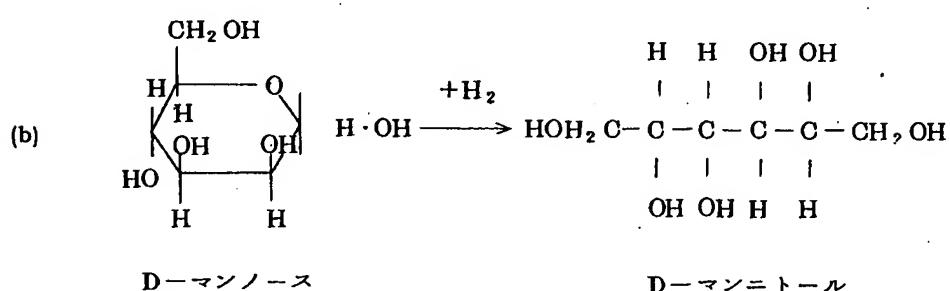
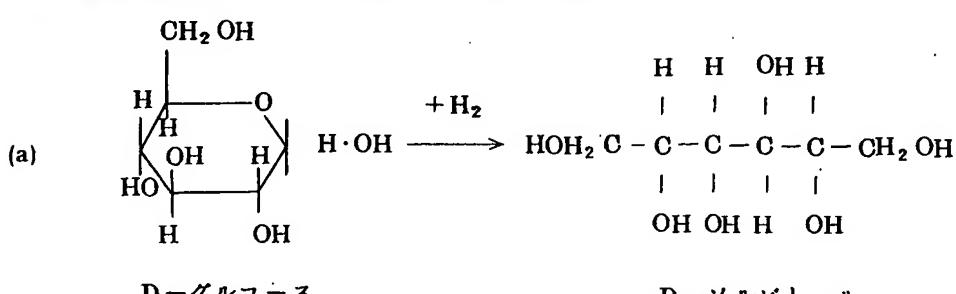
(100~300℃)、高圧(20~200気圧)下に比較的長時間(25~5時間)かけて分解的<sup>25</sup>

※水素添加を行なつてソルビット、マンニット、グリセリン、プロピレングリコール、イソプロピルアルコール、及びアルコール等を製造する方法は幾多の刊行物や文献にも既に報告されている通りである。

本発明に於いては反応温度、水素圧力も比較的低く且つ反応液のpHを一定範囲に保ち、反応時間もたかだか1時間以下に止め、還元基に水素を添加すればよく分解反応や異性化反応は極力阻止しなければならない。このような比較的緩和な条件下に於いて水素添加を行うものである。

かかる方法により還元性殿粉中間加水分解物中に含有するグルコースはもちろん水素添加されてソルビトールになるが、オリゴ糖類即ちマルトース、イルマルトース、ゲンチオビオースの如き還元性2糖類、マルトオリース、イソマルトオリース、パノースの如き還元性3糖類、以下マルトテトラオース、マルトペンタオース、マルトヘキサオース等の還元性4~6糖類、更に7糖類以上のギキストリンにして末端還元基を有する各種の重合度の長鎖分子の糖類はすべて鎖部分の分解は行われず末端基のみ還元されて下記の如き構造の物質となるものである。

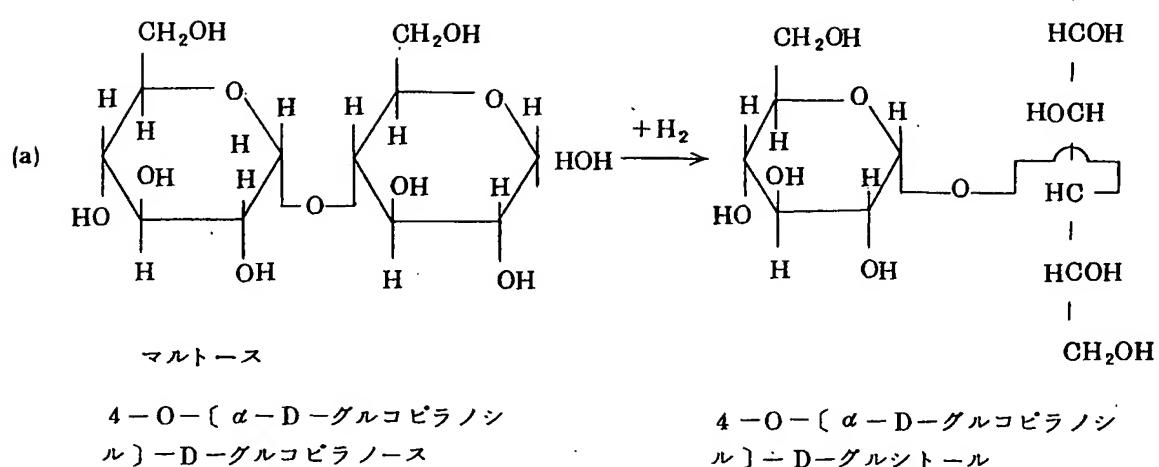
(1) 单糖類の場合



(2) 2糖類の場合

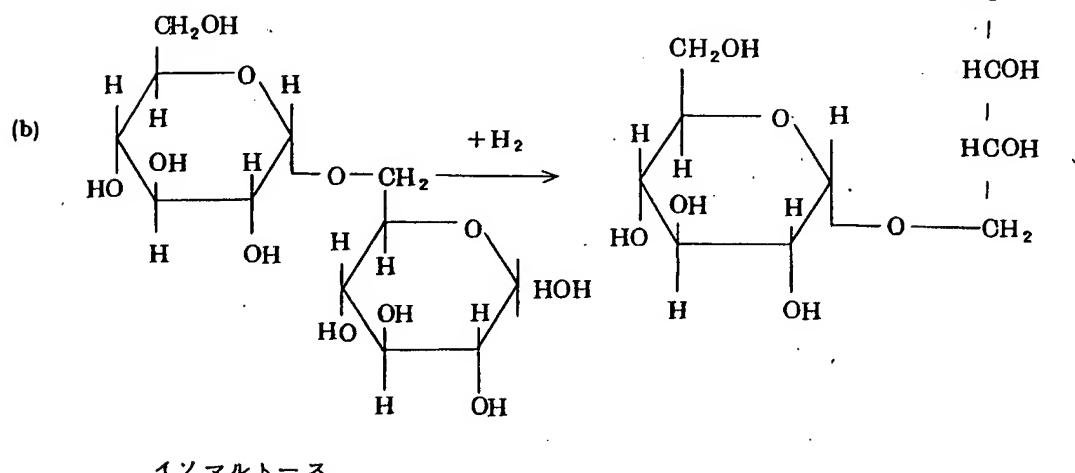
5

6



15

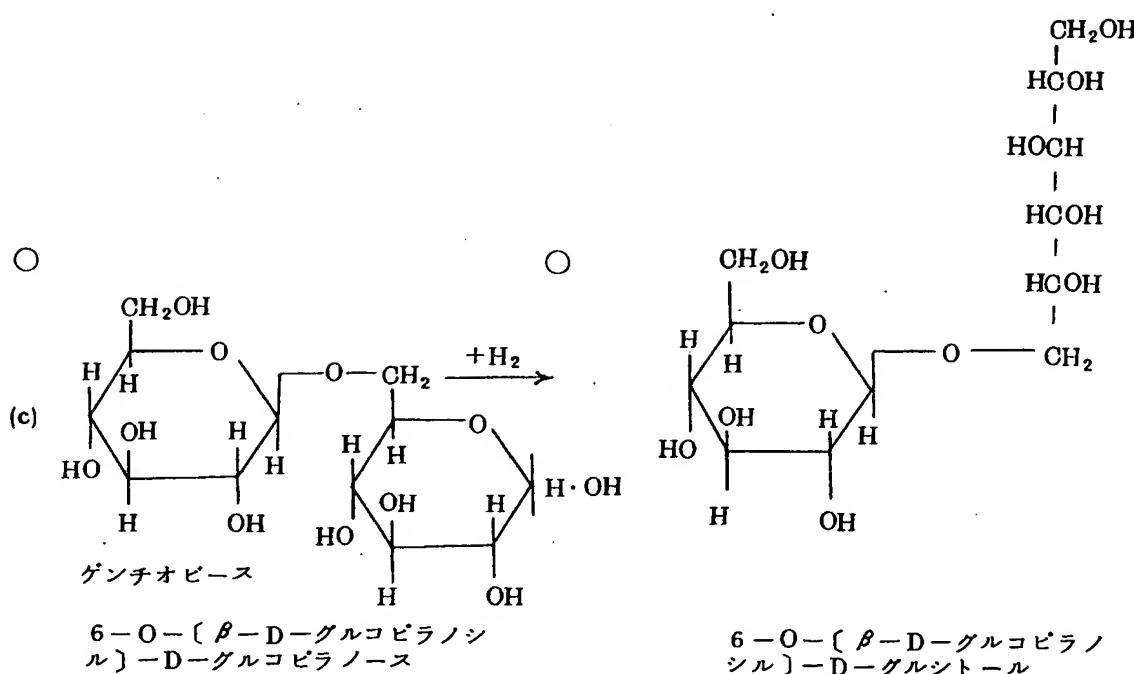
20



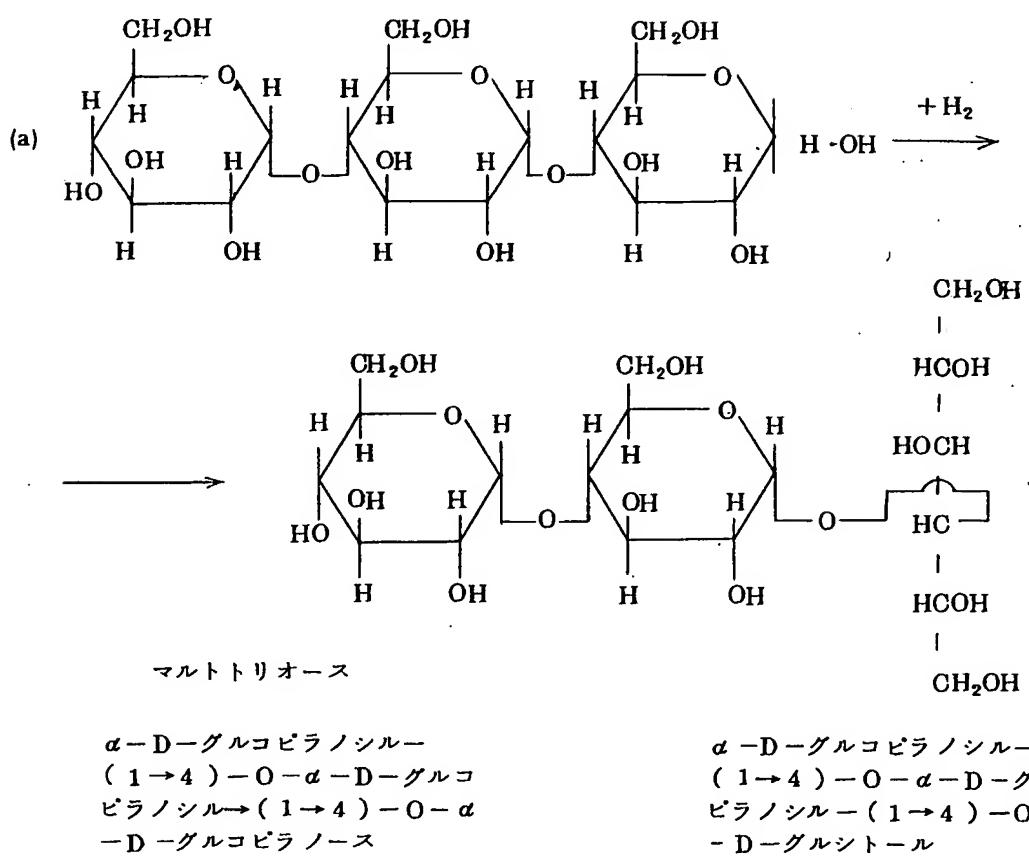
35

7

8

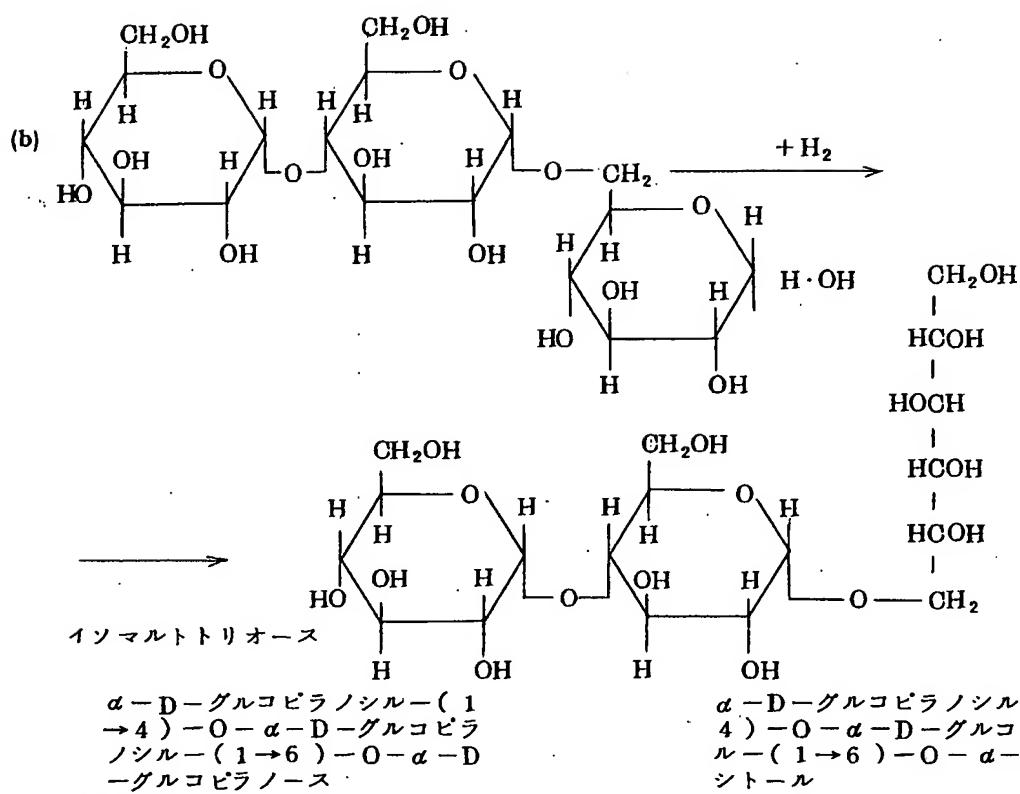


### (3) 3 糖類の場合

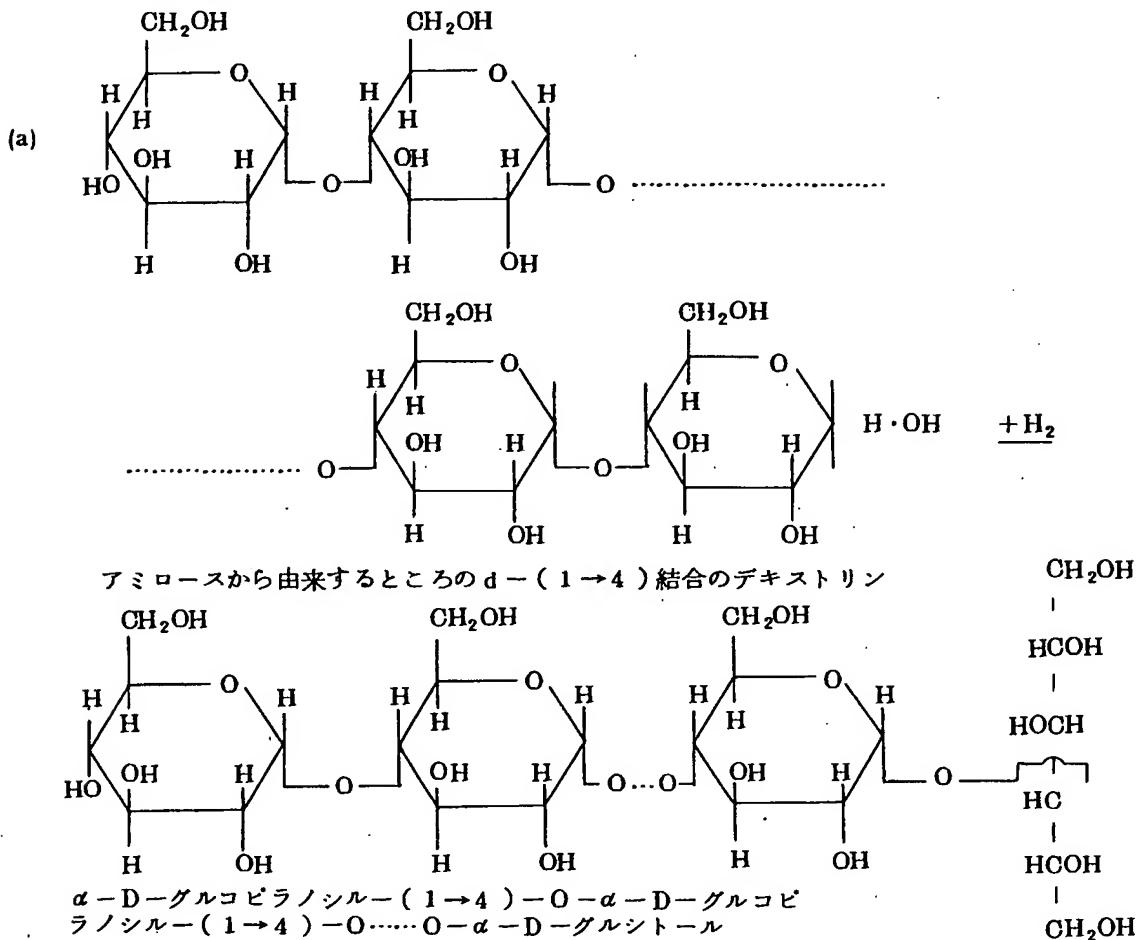


9

10

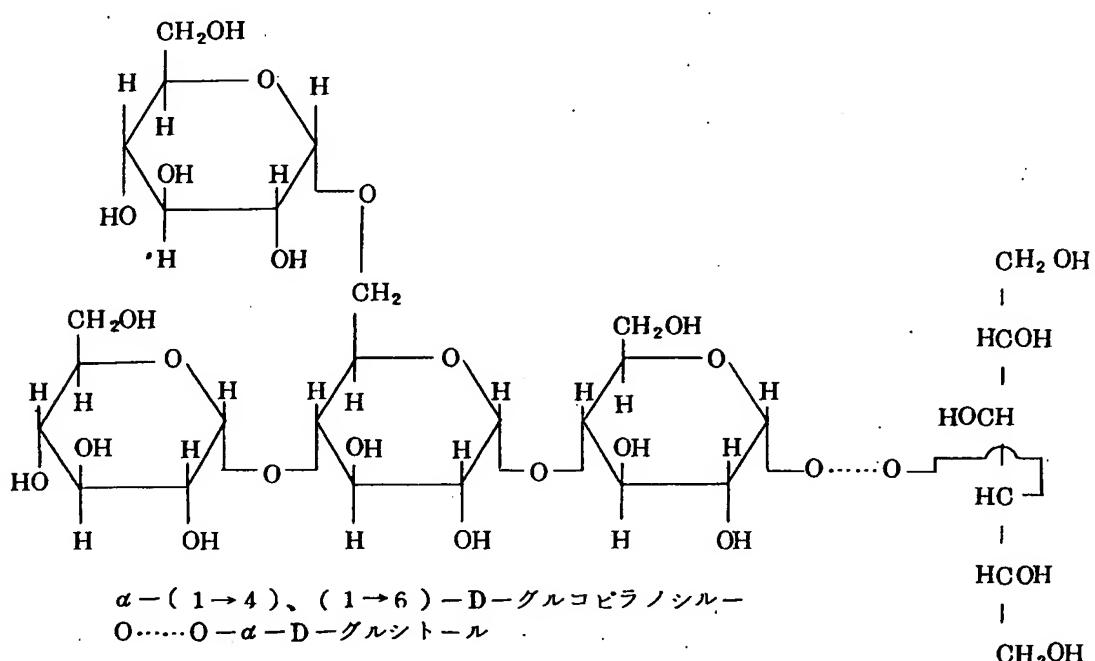
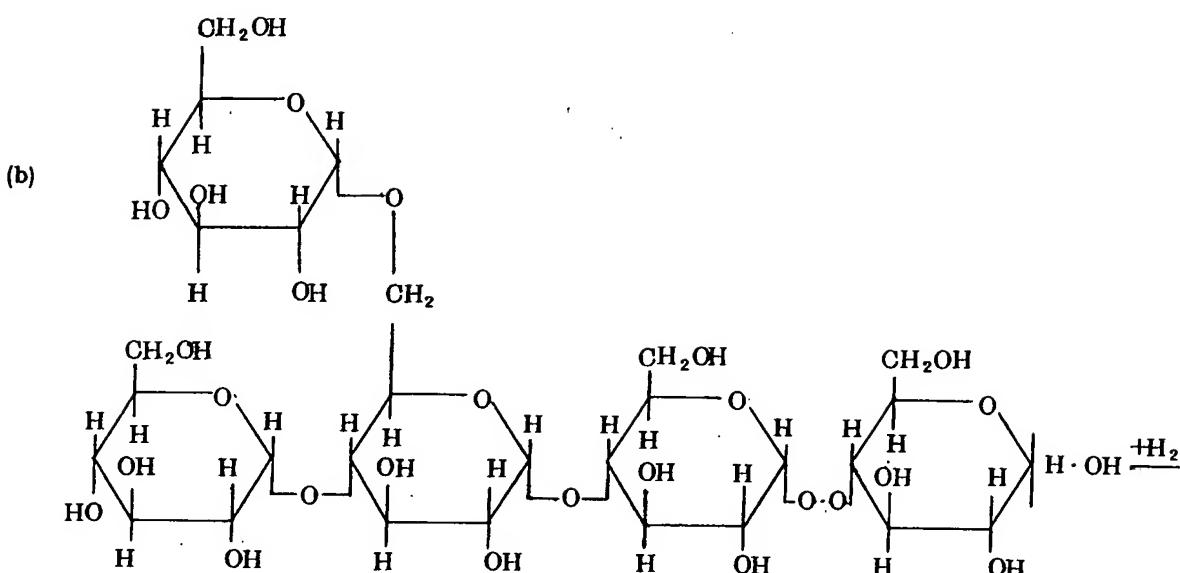


## (4) 4糖類以上の場合

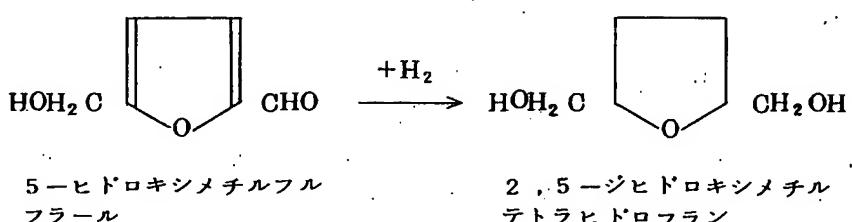


11

12



還元性澱粉中間加水分解物中に不純物として存 在する着色成分H, M, Fの如きものは下記の如き



還元糖類を高温高圧下に還元触媒を使用して水素添加を行う際還元糖類の水溶液中に水素を飽和状態まで充分溶解せしめてから加熱することが望ましく、若し水素の存在供給が不充分な状態で大約 80℃以上に加熱するときは、還元糖類は酸化してアルドン酸（グルコースはグルコン酸になる）を生成し、或は脱水もしくは炭素鎖の切断を伴う分解を惹起し低分子量の物質に変化し易いものである。水素の充分なる存在下、即ち大約 50～130kg/cm<sup>2</sup>の水素圧下に於いて加熱するときはもちろんこれらの異常反応は阻止し得るが、尙未だわざかの異常反応はまぬがれない。反応液の pH は高い程水素添加反応速度は大きいが、還元糖類の通性としてアルカリ性に於いては異性化を惹起し易く、又グルコン酸、レブリン酸、酢酸、乳酸、及びギ酸の如き種々の有機酸を生成し、水素添加反応に於いて急速に pH が低下する傾向がある。pH が低下するとニッケル触媒の如き還元触媒はその活性を失い脱水を伴う分解等反応は益々異常を呈し、加熱温度以上に異常反応熱を発生し益々高温となり連鎖反応的に分解低分子化が促進される。

本発明に於いては上記の異状反応により分解低分子化を極力阻止するため第二磷酸ナトリウムの如き緩衝剤を添加し、反応液の当初の pH を 7～9 の範囲に調整し、尙反応中当然 pH の低下はまぬがれないので更に加圧下第二磷酸ナトリウムの如き緩衝剤の添加を行なつて常に反応液の pH を大約 7～9 に維持せしめる。この際添加する緩衝剤は第二磷酸ナトリウム水溶液の外に第一磷酸カリウムと水酸化ナトリウム或は第一磷酸カリウムと硼砂の組合せによるもの、更にこれら緩衝剤を併用することもできる。又緩衝剤の添加の方法は 1～数回に分割して添加する方法、或は連続添加の方法いずれの方法を採用してもよい。これにより水素添加反応を極めて順調正常且つ短時間に完結せしめることができる。この際反応液の加熱は水素加圧下に開始し、実際に約 50℃より水素添加が開始され反応熱の発生を伴うのでこれを考慮して大約 50～150℃で還元性酸粉中間加水分解物の D/E の高低に応じて加熱温度を調整しなければならない。又水素圧力も余り高くすることは分解反応を促進することになるばかりでなく危険度を増し、設備費もかさみ且つ漏洩時の水素ガスのロスも大きくなるので最高 130kg/cm<sup>2</sup>程度で充分である。もちろん加熱温度と共に反応圧力、反

応時間は反応物の D/E の高低により下記実施例に示す如く調節しなければならない。

次に本発明の実施例について説明する。

#### 実施例 1

DE 10 のデキストリン 30% 水溶液 350kg ( 固形分 105kg ) に第二磷酸ナトリウム 20% 水溶液 6ℓ を添加し、常法で展開したラネーニッケル触媒 10kg を加え、水酸化ナトリウム水溶液で pH 8 に攪拌調整し、予め水素ガスを充填した内容積 500ℓ の攪拌機付オートクレーブに仕込み、圧力 110±5kg/cm<sup>2</sup> で水素ガスをオートクレーブの底部を通して液中を循環せしめ、攪拌機を以て攪拌しつつジャケット蒸気加熱を行う。50℃付近より反応は開始され水素の吸収に従い常に新鮮な水素を供給し、圧力を 110±5kg/cm<sup>2</sup> で保持する。反応開始より 15 分後第二磷酸ナトリウム 20% 水溶液 2ℓ を小型特殊ポンプで反応液中に攪拌しつつ添加し、pH を 7～8 に維持調整し反応を進める。加熱温度は 125℃に止める。約 30 分間で水素吸収は停止し反応は完結する。反応を完結したとき水素圧を利用してオートクレーブより反応液を排出せしめ触媒を分離する。触媒を除去した溶液は、次いで活性炭 1kg を添加し 60℃の加温下 40 分間攪拌し脱色後濾過する。濾液はイオン交換樹脂を以つて脱イオン精製を行い次いで真空濃縮罐で濃縮し 50% の粘稠物 190kg を得る。

#### 実施例 2

DE 18 のマルトデキストリン 40% 水溶液 350kg ( 固形分 140kg ) に実施例 1 と同様第一磷酸カリウム 20% 水溶液 4ℓ を添加し常法で展開したラネーニッケル触媒 10kg を加え水素ガスを充填した内容積 500ℓ の攪拌機付きオートクレーブに仕込み水素圧 115±5kg/cm<sup>2</sup> で反応液を通して循環せしめつつ攪拌する。次いでジャケット蒸気加熱を行い最高 130℃に止めて反応を完結せしめるのであるが、この間更に反応開始より 15 分後及び 25 分後に第二磷酸ナトリウム 20% 水溶液をそれぞれ 1ℓ ずつ攪拌しつつ追加し pH を 7～8 に維持調整し反応を順調に進行せしめる。反応は約 35 分間で完結する。以後の工程は実施例 1 と同様であるが最終製品は 70% の濃稠シラップ状物 180kg を收得する。

#### 実施例 3

DE 50 の水飴の 5.0% 水溶液 3.50 kg ( 固形分 1.75 kg ) に実施例 1 及び実施例 2 と同様第二磷酸ナトリウム 2.0% 水溶液 1.2 ℥ を添加し、常法で展開したラネーニツケル触媒 1.0 kg に加え、水酸化ナトリウム水溶液で pH 9 に搅拌調整し前と同法でオートクレーブに仕込み、水素圧 120 ± 5 kg/cm<sup>2</sup> で反応液を通じて循環せしめつつ激しく搅拌を続け加熱を開始する。次いで反応開始後 1.0 分間置きに 3 回、第二磷酸ナトリウム 2.0% 水溶液をそれぞれ 1 ℥ ずつ搅拌添加し pH を 7 ~ 8 に維持調整し反応を進行せしめる。反応は約 4.0 分で完結する。以後の工程は実施例 1、実施例 2 に同じであるが最終製品の濃度は 8.3% シラップ状粘稠液で 1.95 kg を得る。

## 実施例 4

麦芽糖化による特にマルトースを主成分とする

※ DE 3.8 の水飴の 5.2% 水溶液 3.50 kg ( 固形分 1.82 kg ) に実施例 1 ~ 3 と同様第 2 磷酸ナトリウム 2.0% 水溶液 1.2 ℥ を添加し、常法で展開したラネーニツケル触媒 1.0 kg を加え水酸化ナトリウムで pH 9 に搅拌調整し、前と同法でオートクレーブに仕込み、水素圧、115 ± 5 kg/cm<sup>2</sup> で反応液を通じて循環せしめつつ激しく搅拌を続け加熱を開始する。次いで 3 ℥ の第 2 磷酸ナトリウム 2.0% 水溶液を反応開始より反応完結まで 5.0 分間に連続して反応液中へ圧入添加し、pH を 7 ~ 8 に維持する。以後の工程は実施例 1 ~ 3 と同じであるが、最終製品は水分 2% 以下まで濃縮し水飴状固体物 1.75 kg を得る。

以上夫々異なる DE の原料を使用してそれぞれ

15 ℥ に適した条件で水素化を行い得られた製品の一般分析結果は次の第 1 表に示す通りである。

## DE

第 1 表

実施例 項目	1	2	3	4
水 分	4.9.5 %	2.9.8 %	1.6.8 %	1.4 %
pH	6.0	6.0	6.0	6.0
直接還元糖	0.1 %	0.2 %	0.3 %	0.5 %
間接還元糖	4.6.4 "	6.3.6 "	4.9.5 "	4.8.6 "
鉄	0.2 ppm	0.2 ppm	0.3 ppm	0.3 ppm
ニッケル	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
灰 分	0.003 %	0.007 %	0.004 %	0.009 %
味	殆ど甘味なき糊様食感味	わずかに甘味あり	水飴と同程度の爽快な甘味	水飴と同程度の爽快な甘味
色	無色透明	無色透明	光沢ある無色透明	光沢ある無色透明
臭	なし	なし	なし	なし

尚ベーパークロマトグラフィーによる分別定量の結果は次の第 2 表に示す通りである。

第 2 表

実施例 構成成分	1	2	3	4
ソルビトール	8.0%	9.0%	27.0%	10.3%

オリゴ糖その他 デキストリン等 の加水分解中間 体の水添物	9.10%	8.90%	7.15%	8.60%
その他の 計	1.0%	2.0%	1.5%	3.7%
	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%

45 因にこれに使用したそれぞれの DE に相当する

酸糖化の一般的な還元性澱粉中間加水分解物の糖類の構成は第3表に示す如きものである。

第3表

構成種類	DE 通称	10	18	50	5 10 15 20
		デキストリン	マルトデキストリン	水飴	
グルコース		3.0%	44%	25.4%	
マルトース・イソマルトース・ゲンチオビオース		28"	5.0"	16.4"	
マルトトリオース・イソマルトトリオース・パノース		3.0"	5.0"	13.7"	
マルトテトラオース		2.8"	5.0"	9.4"	
マルトペントオース		2.8"	4.8"	8.7"	
マルトヘキサオース		2.4"	4.0"	5.4"	
マルトヘプタオース		2.0"	3.6"	5.0"	
デキストリン		81.2"	68.2"	16.0"	
計		100.0"	100.0"	100.0"	

(注) クロマトグラフ分析定量によるもので  
グルコース換算%で示す。

尚又麦芽糖化水飴の場合、その糖組成は特にマルトースを主体とするもので一例としては下記の如きものである。

構成糖類	DE 通称	38
		麦芽飴
グルコース		10.4%
マルトース		66.9%
その他の糖類		22.7%

本発明による方法で得られた製品の耐熱性を常法によりつくられたソルビトール、水飴、ぶどう糖等と比較した結果は第4表に示す通りで、ソルビトールと殆ど同程度の耐熱性を示し、水飴やぶどう糖に比較して極めて安定であることが明らかである。

第4表

試料	加熱時間			備考
	60分	90分	120分	
実施例1の製品	1以下	1以下	1以下	
" 2 "	"	"	"	
" 3 "	"	"	"	
" 4 "	"	"	"	
食品添加物規格ソルビトール	"	"	"	
DE 50 の市販水飴	10以上	—	—	加熱前 5
日本農林規格結晶ぶどう糖	7以上	10以上	—	
" 精製ぶどう糖	"	"	—	

(注) 試験方法: 内径15mm、高さ170mmの清浄な硬質試験管に約10gの試料(すべて70%水溶液に調整したもの)を取り、150±5℃の油浴中で所定時間加熱処理後、ガードナー標準溶液で比色する。

25 かくして得られた非還元性澱粉中間加水分解物は還元性単糖類からの非還元性糖アルコール類と同様還元性2～多糖類からの非還元性2～多糖アルコール類ともいべきものであつて、糖アルコールが各種化学工業原料、化学合成原料として重要なものであると同様、これらの非還元性澱粉中間加水分解物もアルキッド樹脂及び同塗料、硬質ポリウレタンフォーム、界面活性剤等の基礎原料となる。又、耐熱性のみならず酸及びアルカリにも強く、即ち物理的化学的に極めて安定で製造、30 食品工業に於ける増粘剤、艶出し剤、湿潤調整剤、賦形剤、柔軟剤、砂糖の結晶阻止剤、アルファーダー澱粉の安定剤、鮮度保持剤等として各方面への品質改良剤に使用される特徴を有している。

#### 特許請求の範囲

40 1 単糖類及びオリゴ糖類、更にデキストリン等の還元性糖類を構成成分とする澱粉中間加水分解物の水溶液を還元触媒の存在下に水素加圧、加熱、攪拌し水素添加を行うに際し、緩衝剤を使用して終始その反応液のpHを大約7～9に維持調整し、45 分解反応及び異性化反応を阻止しつつ短時間に水

19

20

素添加を行なつて非還元性澱粉中間加水分解物を引用文献  
製造する方法。特公昭40-20209